

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63073617  
 PUBLICATION DATE : 04-04-88

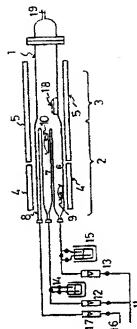
APPLICATION DATE : 17-09-86  
 APPLICATION NUMBER : 61218762

APPLICANT : HASEGAWA FUMIO;

INVENTOR : HASEGAWA FUMIO;

INT.CL. : H01L 21/205

TITLE : METHOD FOR VAPOR GROWTH OF  
 COMPOUND SEMICONDUCTOR



**ABSTRACT :** **PURPOSE:** To enable a chloride of a compound semiconductor containing aluminium coming from a metallic aluminium source to be deposited by the vapor phase epitaxy (VPE), in the vapor growth process of III-V compound semiconductor, by holding the metallic aluminium at a temperature lower than the melting point thereof and introducing hydrogen to reduce and deposit the aluminium chloride in a growth region.

**CONSTITUTION:** Helium gas containing about one % of hydrogen is fed through a gas line 11 and the flow thereof is controlled at 200 cc/minute for example by flow meters 12 and 13. The gas is then bubbled in  $\text{AsCl}_3$  bubblers 14 and 15 whose temperature is maintained at a fixed level. The gas ( $\text{He}+1\%\text{H}_2$ ) containing  $\text{AsCl}_3$  is sent to an Al source 9 and a Ga source 10, where chlorides of Al and Ga are produced. These chlorides are sent to a growth region 3, then through a line 16 and the flow thereof is controlled by a flow meter 17 at a certain level. The chlorides are reduced by hydrogen gas supplied from a path 8 and reacted with  $\text{As}_4$  to produce AlAs and GaAs. By controlling the amount of  $\text{AlCl}_3$  supplied to the Al and Ga sources in this manner, a compound semiconductor of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ) can be grown on a substrate 18 disposed in the grown region 3. The gas after the reaction is discharged from a discharge section 19.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A) 昭63-73617

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 L 21/205

識別記号 庁内整理番号  
7739-5F

⑰ 公開 昭和63年(1988)4月4日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全4頁)

⑱ 発明の名称 化合物半導体の気相成長法

⑲ 特 願 昭61-218762

⑳ 出 願 昭61(1986)9月17日

㉑ 発 明 者 長 谷 川 文 夫 茨城県新治郡桜村吾妻2-819-7  
㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
㉓ 出 願 人 長 谷 川 文 夫 茨城県新治郡桜村吾妻2-819-7  
㉔ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体の気相成長法

2. 特許請求の範囲

- 1) III-V族化合物半導体の気相成長法において、ソース領域においてヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるHClまたはV族元素の塩化物と融点以下に保たれた金属アルミニウムとを反応させて塩化アルミニウムを作り、ついで700～800℃に加熱された塩化アルミニウムと、V族元素の塩化物としてAsCl<sub>3</sub>を用い700～800℃に保たれた金属Gaとヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるAsCl<sub>3</sub>とを反応させて得られたGaClおよびAs<sub>x</sub>とを成長領域へ導入、混合し、該混合物を水素と反応させることによりAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As(0<x<1)の気相成長を行うことを特徴とする化合物半導体の気相成長法
- 2) V族元素の塩化物がAsCl<sub>3</sub>である特許請求の範囲第(1)項記載の気相成長法
- 3) V族元素の塩化物がPCl<sub>3</sub>である特許請求の範囲第(1)項記載の気相成長法
- 4) III-V族化合物半導体の気相成長法において、

ソース領域においてヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるHClまたはAsCl<sub>3</sub>と融点以下に保たれた金属アルミニウムとを反応させて塩化アルミニウムを作り、ついで700～800℃に加熱された塩化アルミニウムと、V族元素の塩化物としてAsCl<sub>3</sub>を用い700～800℃に保たれた金属Gaとヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるAsCl<sub>3</sub>とを反応させて得られたGaClおよびAs<sub>x</sub>とを成長領域へ導入、混合し、該混合物を水素と反応させることによりAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As(0<x<1)の気相成長を行うことを特徴とする化合物半導体の気相成長法

5) III-V族化合物半導体の気相成長法において、ソース領域においてヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるHClまたはPCl<sub>3</sub>と融点以下に保たれた金属アルミニウムとを反応させて塩化アルミニウムを作り、ついで700～800℃に加熱された塩化アルミニウムと、700～800℃に保たれた金属Gaとヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるPCl<sub>3</sub>とを反応させて得られたGaClおよび

$P_x$ 、および700~800℃に保たれた金属Inとヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られる $PCl_3$ とを反応させて得られたInClおよび $P_x$ とを成長領域へ導入、混合し、該混合物を水素と反応させることにより $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P$  ( $0 < x, y < 1$ ) の気相成長を行うことを特徴とする化合物半導体の気相成長法

6) III-V族化合物半導体の気相成長法において、ソース領域においてヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるHCl または $PCl_3$ と融点以下に保たれた金属アルミニウムとを反応させて塩化アルミニウムを作り、ついで700~800℃に加熱された塩化アルミニウム、700~800℃に保たれた金属GaとHClを反応させて得られたGaCl<sub>3</sub>およびAsH<sub>3</sub>とを成長領域へ導入、混合し、該混合物を水素と反応させることにより $Al_xGa_{1-x}As$  ( $0 < x < 1$ ) の気相成長を行うことを特徴とする化合物半導体の気相成長法

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はIII-V族化合物半導体、特にAlを含む

化合物半導体の新しい気相成長法に関する。さらに詳しくは、融点以下に保たれた金属AlとHClまたはV族元素の塩化物を反応させることにより、Alの塩化物を作ることと特徴とするIII-V族化合物半導体の気相成長法に関する。

(従来の技術)

最近、III-V族化合物半導体は半導体レーザ、FET、LED等の種々のデバイスとして実用化されている。とくにAlGaAsはAlの組成を変えても格子定数がほとんど変わらないため、理想的なAlGaAs-GaAsヘテロ接合が形成され、レーザ・ダイオード、HEMT(高電子移動度トランジスタ)等に応用されている。また、AlInGaP は可視光レーザ・ダイオード用材料として期待されている。

Alを含む化合物半導体は現在、主としてLPE法(液相エピタキシャル成長法)で生産されている。また最近、Alを含む化合物半導体の新しい成長法としてMBE法(分子線エピタキシャル成長法)やMOCVD法(有機金属気相成長法)が開発されている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、LPE法は表面平滑性、量産性に問題がある。また、MBE法は超格子構造等、非常に微細な構造を実験室的レベルで製作するには非常に優れた方法であるが、装置が高価である上にランニングコストも高く量産性に乏しいという欠点がある。

またさらにMOCVD法はクロライド法、ハイドライド法等の気相成長法(VPE法)に較べて熱平衡状態からずれた状態で成長が行われるため結晶性が悪いという欠点がある。

事実、現状では超高周波FET用エピタキシャルウェハはすべて金属の塩化物としてIII族元素を供給するクロライド気相成長法(クロライドVPE法)により生産されている。しかし、クロライドVPE法の最大の欠点はAlを含む化合物半導体の成長ができないことである。クロライドVPE法ではGaやInの金属を800~900℃に保ち、これとAsCl<sub>3</sub>を反応させてGaCl<sub>3</sub>やInCl<sub>3</sub>を作り、これを700~800℃の成長領域に導くことにより次式の反応により

GaAs等のエピタキシャル層を得る。



しかしながら、熔融Alは石英ボートと反応して石英が得てしまう。またAlは非常に酸化されやすいため、熔融Alの表面が酸化されてアルミナ被膜が生成し、HClあるいはAsCl<sub>3</sub>と内部の熔融Alの反応が進まなくなり、そのため、AlGaAs溶液中にHClをバブルさせるとか、1000℃程度に保たれたアルミナボート中のAl金属とHClとを反応させ、アルシナガス(AsH<sub>3</sub>)でAsを供給し、AlGaAsあるいはAlAsを成長させたという報告はあるが、GaAsのエピタキシャル成長に使われているような、いわゆるクロライドVPE法によるAl化合物半導体の成長の報告はない。

本発明の目的は上記の欠点を改良する気相成長法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明はIII-V族化合物半導体の気相成長法において、(1)ヘリウムを主体とするキャリアガスにより送られるHClまたはV族元素の塩化物と、

融点以下に保たれた金属アルミニウムとを反応させて塩化アルミニウムを作る工程。(2)塩化アルミニウムを700〜800℃に加熱する工程および(3)加熱された塩化アルミニウムに水素を主体とするガスを導入することによりAlを含んだ化合物半導体を気相エピタキシャル成長させる工程を含むことを特徴とする化合物半導体の気相成長法を提供する。

本発明はⅡ-V族化合物半導体の気相成長法においてAl源の供給方法に特徴があり、本発明によれば、金属Alは融点以下に保たれているために石英ポートと反応することなく、また塩化Alは成長領域において水素を導入することによって還元析出される(通常のクロライドVPE法では温度を下げることにより $3GaCl \rightarrow 2Ga + GaCl_3$ のような反応によりⅡ族元素の析出を行う)ので、金属AlをソースとするAlを含んだ化合物半導体のクロライドVPE成長が可能となる。

また、他の元素、例えばGa、In等の成長は従来のクロライドVPE法、ハイドライドVPE法の手法

が採用できる。

(実施例)

以下、本発明の実施態様を図面を用いて具体的に説明する。第1図は本発明によりAlGaAsを成長させる場合の成長装置の模式図である。石英反応管1は大きく分けてソース領域2と成長領域3とからなり、そしてソース領域2は2つのソース領域反応室6、7と水素ガス供給用のパス8を有する。一方のソース領域反応室6の入口に近い側に金属Alソース9、もう一方のソース領域反応室7の成長領域3に近い部分に金属Gaのソース10を置く。このソースおよび成長領域の温度は底抵抗加熱炉4、5によって金属Alソース9は600℃(Alの融点以下)に保たれており、金属Gaのソース10部分および成長領域3は約750℃に保たれている。

成長は次のように行われる。ガスライン11より水素を約1%含んだヘリウムガスが送られ、流量計12、13でそれぞれ例えば200CC/分に制御されて一定の温度に保たれた $AsCl_3$ 、パプラー14、15中をパルされる。 $AsCl_3$ を含んだ $(H+1X)_2$ ガスはAl

ソース9、Gaソース10の部分に導かれ、それぞれ次の反応によってAl、Gaの塩化物となる。



これらの塩化物は成長領域3に運ばれた後、ライン16より流量計17で所定の流量に制御され、パス8から導入される水素ガスによって還元され、 $As_2$ と反応して次式のように $AlAs$ 、 $GaAs$ となる。



$GaCl + 1/2H_2 + 1/4As_2 \rightarrow GaAs + HCl \cdots (4)$ したがってAlソース、Gaソースに送られる $AlCl_3$ の量を制御することにより成長領域の番板18上には $Al_xGa_{1-x}As$  ( $0 < x < 1$ )の化合物半導体を成長させることができる。なお、反応後のガスは排気部19から排気される。

第2図は上記の方法でGaAs番板上に $AlAs$ を約1μ、 $AlGaAs$ を約1μ成長させた場合のエピタキシャル層の組成分布をスパッタリング・オージェ電子分光計により測定した結果を示す。この結果から $AlGaAs$ のエピタキシャル層が成長していること

が認められる。すなわち、Alを含んだⅡ-V族化合物半導体の気相成長が可能であることが判る。また、 $AlInGaP$ の成長を行うには、第1図において1a用の第3のソース領域反応室(図示せず)を設ければよい。 $In$ ソースはAlソースにおけるような問題はないのでGaソースと同一温度に保って成長を行うことができる。勿論、 $AlInGaP$ の成長を行うためにはClおよびPの供給部として $AsCl_3$ の代わりに $PCl_3$ を用いることが必要である。

このようにして上記の $Al_xGa_{1-x}As$ の場合と同様 $Al_xIn_yGa_{1-x-y}P$  ( $0 < x, y < 1$ )の気相成長を行うことができる。

以上の説明では $AsCl_3$ または $PCl_3$ を用いて成長を行う場合について述べたが、全く同様な原理に基いて $HCl$ と $AsH_3$ を用いることによりAl化合物のハイドライド気相成長法を行うことができることは勿論である。

その場合には第1図に示す $AsCl_3$ のパプラーは必要なく、第3図に示すようにガスライン11より、水素を約1%、例えば1%含むHeガスで希釈した $HCl$ を

送ればよい。 $\text{AlCl}_3$ と $\text{GaCl}_3$ の比は流量計12、13によって所定の比になるよう制御される。 $\text{As}$ の供給はガスライン16より $\text{H}_2$ 希釈の $\text{AsH}_3$ を送ることによって行う。この $\text{H}_2$ は成長領域に導入され、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ を還元するため使われる。

〔発明の効果〕

本発明によればクロライドまたはハイドライド気相成長法においてAlを含んだ化合物半導体の製造が可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1および3図は本発明を実施するための装置の模式図、第2図は本発明で得られたエピタキシャル層の成長方向の組成分布を示すための図である。

1・・・石英管反応器、2・・・ソース領域、3・・・成長領域、4および5・・・加熱炉

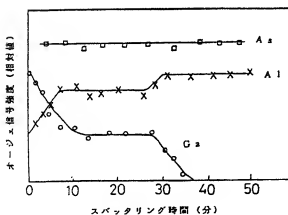


図2

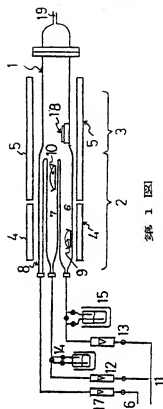


図1

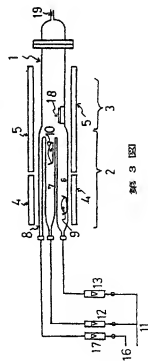


図3